⑲日本国特許庁（JP）　⑪特許出願公開

⑫公開特許公報（A）　昭62－115440

⑤1Int.Cl.⁴	識別記号	庁内整理番号	⑬公開　昭和62年(1987)5月27日
G 03 C 1/71		8205－2H	
C 08 L 25/18	LEK	7602－4J	
G 03 C 1/00	311	7267－2H	審査請求　未請求　発明の数 3　(全7頁)

⑤4発明の名称　ホトレジスト組成物およびt－置換オルガノメチルビニルアリールエーテル材料

⑳特　願　昭61－223978
㉒出　願　昭61(1986)9月24日
優先権主張　㉜1985年9月27日㉝米国(US)㉛780768

⑦2発　明　者　ジエームズ・ビンセント・クリベロ　アメリカ合衆国、ニユーヨーク州、クリフトン・パーク、カールトン・ロード、756番
⑦1出　願　人　ゼネラル・エレクトリツク・カンパニイ　アメリカ合衆国、12305、ニユーヨーク州、スケネクタデイ、リバーロード、1番
⑦4代　理　人　弁理士　生沼　徳二

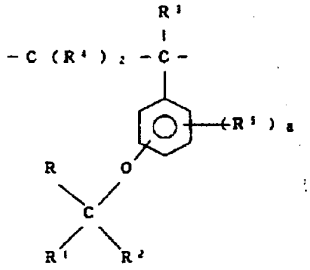
明　細　書

1．発明の名称

ホトレジスト組成物およびt－置換オルガノメチルビニルアリールエーテル材料

2．特許請求の範囲

1．（A）本質的に次式：



［式中のRは$C_{(1-8)}$アルキル基および$C_{(8-14)}$アリール基よりなる群から選ばれる一価の基で、R^1およびR^2は同じか異なる一価の$C_{(1-8)}$アルキル基で、R^3は水素および$C_{(1-8)}$アルキルから選ばれる一価の基で、R^4は水素、$C_{(1-3)}$アルキルおよびこれらの組合せから選ばれる一価の基でR^5は同じか異なる$C_{(1-8)}$アルキル基、Cl、Br、NO_2、CN、$C_{(1-8)}$アルコキシおよび$C_{(1-8)}$アルキルエステルから選ばれ、aは0－2に等しい］の化学結合単位よりなるポリスチレン、

（B）有効量のカチオン性光開始剤および

（C）成分（A）1部当り10－95部の不活性有機溶剤

を含むホトレジスト組成物。

2．重合体が化学結合した4－t－ブトキシスチレン単位よりなる特許請求の範囲第1項記載のホトレジスト組成物。

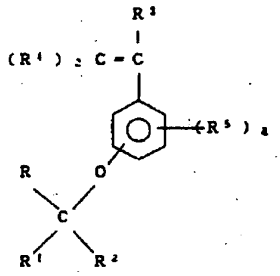
3．重合体が化学結合した4－t－ブトキシ－α－メチルスチレン単位よりなる特許請求の範囲第1項記載のホトレジスト組成物。

4．光開始剤としてジアリールヨードニウム塩を用いる特許請求の範囲第1項記載のホトレジスト組成物。

5．光開始剤としてトリアリールスルホニウム塩を用いる特許請求の範囲第1項記載のホトレジ

スト組成物。

6．次式：



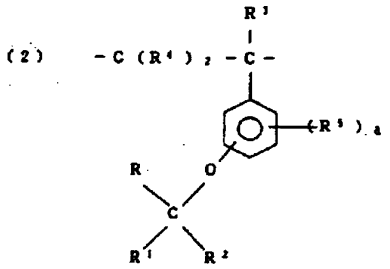
［式中のRは$C_{(1-8)}$アルキル基および$C_{(6-14)}$アリール基よりなる群から選ばれる一価の基で、R^1およびR^2は同じか異なる一価の$C_{(1-8)}$アルキル基で、R^3は水素および$C_{(1-3)}$アルキルから選ばれる一価の基で、R^4は水素、$C_{(1-3)}$アルキルおよびこれらの組合せから選ばれる一価の基でR^5は同じか異なる$C_{(1-8)}$アルキル基、Cl、Br、NO_2、CN、$C_{(1-8)}$アルコキシおよび$C_{(1-8)}$アルキルエステルから選ばれ、aは0－2に等しい］のアルケニルアリールエーテル。

7．4－t－ブトキシスチレンである特許請求の範囲第6項記載のアルケニルアリールエーテル。

8．4－t－ブトキシ－α－メチルスチレンである特許請求の範囲第6項記載のアルケニルアリールエーテル。

9．3－t－ブトキシスチレンである特許請求の範囲第6項記載のアルケニルアリールエーテル。

10．本質的に次式：



［式中のRは$C_{(1-8)}$アルキル基および$C_{(6-14)}$アリール基よりなる群から選ばれる一価の基で、R^1およびR^2は同じか異なる一価の$C_{(1-8)}$アルキル基で、R^3は水素および$C_{(1-3)}$アルキルから選ばれる一価の基で、R^4は水素、$C_{(1-3)}$アルキルおよびこれらの組合せから選ばれる一価の基でR^5は同じか異なる$C_{(1-8)}$アルキル基、Cl、Br、NO_2、CN、$C_{(1-8)}$アルコキシおよび$C_{(1-8)}$アルキルエステルから選ばれ、aは0－2に等しい］の化学結合単位よりなる重合体。

3．発明の詳細な説明

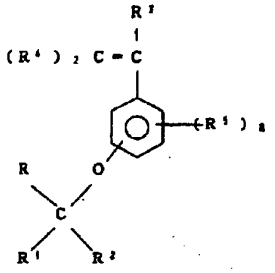
発明の背景

種々の感光性重合体を種々の光増感剤と組合せて用いて、紫外線照射時に重合体に架橋を起すことが行われており、このような重合体の例として、メリル（Morrill）が米国特許第2,948,610号でアジド重合体を開示し、またミンスク（Minsk）が米国特許第2,725,372号でポリビニルアルコールの不飽和エステルを開示し、これらはそれぞれイーストマン・コダック社（Eastman Kodak）のホトレジストKPRおよびKMERである。

イトウらの米国特許第4,491,628号に、t－ブチルエステルやt－ブチルカーボネートなどの反復側基を有するポリスチレンのような重合体を光開始剤と組合せて用いることが開示されている。紫外線に暴露すると酸が発生し、これがスチリルt－ブチルエステルまたはスチリルt－ブチルカーボネートを対応する塩基可溶性フェノールに転化する。増感剤の波長を変える増感剤をこのホトレジストに加えることもできる。イトウらのポジまたはネガ型ホトレジスト組成物は従来のホトレジストより著しく有利であるが、ポリ－t－ブトキシカルボニルオキシスチレンまたは対応するポリ－t－ブトキシカルボニルオキシ－α－メチルスチレンを紫外線に暴露すると、二酸化炭素およびイソブチレンの両方、すなわち過剰量の気体状副生物が生成する。塩基水溶液に可溶な生成物またはn－ヘキサンと塩化メチレンの混合物に可溶な生成物に転化でき、しかも過剰量の気体状副生物を発生しない、重合体材料を用いたポジまたはネガ型ホトレジスト組成物が得られれば望ましい。

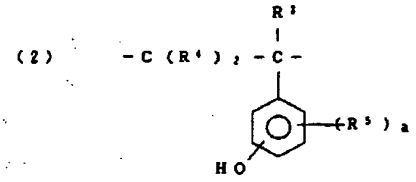
本発明は、次式：

(1)



［式中のRは$C_{(1-8)}$アルキル基および$C_{(6-14)}$アリール基よりなる群から選ばれる一価の基で、R^1およびR^2は同じか異なる一価の$C_{(1-8)}$アルキル基で、R^3は水素および$C_{(1-3)}$アルキルから選ばれる一価の基で、R^4は水素、$C_{(1-3)}$アルキルおよびこれらの組合せから選ばれる一価の基でR^5は同じか異なる$C_{(1-8)}$アルキル基、Cl、Br、NO_2、CN、$C_{(1-8)}$アルコキシおよび$C_{(1-8)}$アルキルエステルから選ばれ、aは0－2に等しい］のt－置換オルガノメチルビニルアリールエーテル、例えばt－ブチルビニルアリールエーテルが重合でき、得られる重合体が有効量のアリールオニウム塩（後述）と組み合わせるとホトレジストとして使用できることを見出してなしたものである。こうして得られるホトレジストは、次式：

(2)



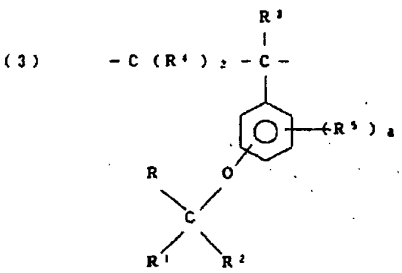
［式中のR^3、R^4、R^5およびaは前記定義の通り］の化学結合単位を多数有するポジ型ホトレジストに転化することができる。本質的に式（2）の化学結合単位よりなる塩基可溶性重合体を生成する結果として、有利なことには、イソブチレンのような不飽和オレフィンが生成し、イトウらのホトレジスト法で生じる二酸化炭素のような気体状副生物を余分に発生することはない。

発明の概要

本発明によれば、

（A）本質的に次式：

(3)



［式中のR、R^1、R^2、R^3、R^4およびR^5およびaは前記定義の通り］の化学結合単位よりなるポリスチレン、

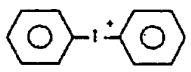
（B）有効量のカチオン性光開始剤、および

（C）成分（A）1部当り10－95部の不活性有機溶剤

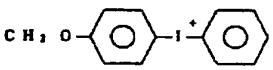
を含むホトレジスト組成物が提供される。

R、R^1、R^2およびR^3に含まれる一価のアルキル基は、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシルであり、R^2およびR^4に含まれる一価の基は、例えば、水素またはRに含まれる$C_{(1-3)}$アルキルである。そのほかにRはフェニル、トリル、キシリルまたはこれらの置換されたものとなり得、一方R^5はメトキシ、エトキシ、カルベトキシなどとなり得る。

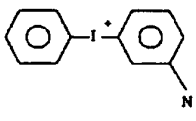
本発明の実施にあたって使用できるカチオン性光開始剤は、例えばジアリールヨードニウム塩であり、具体例には下記のものがある。



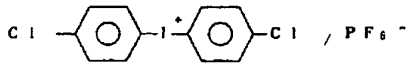
AsF_6^-

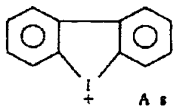


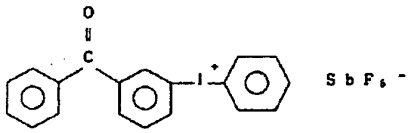
SbF_6^-

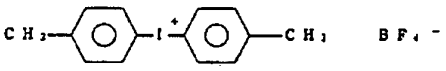


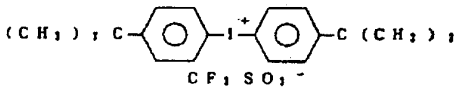
BF_4^-



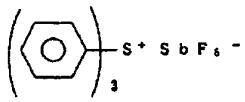


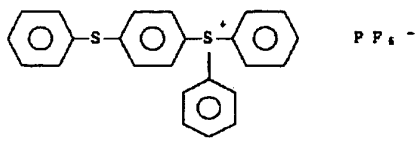


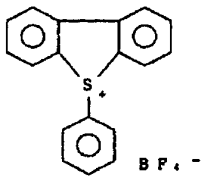


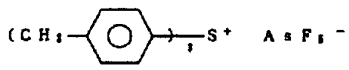


アリールスルホニウム塩も含まれ、その具体例には下記のものがある。

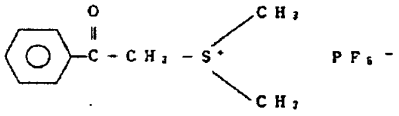


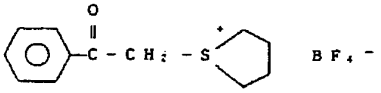


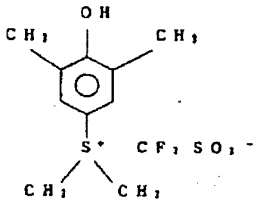


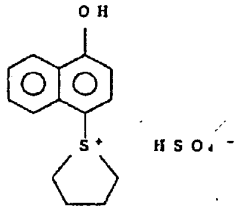


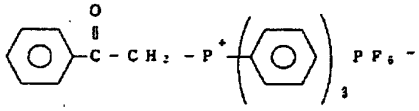
本発明の実施にあたって使用できる別のカチオン性光開始剤は、例えば次のものである。

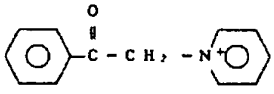


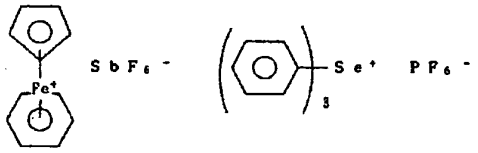


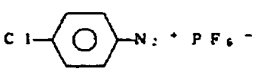






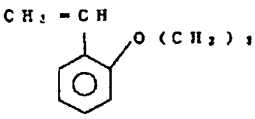


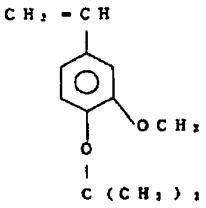


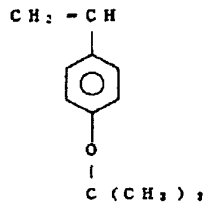


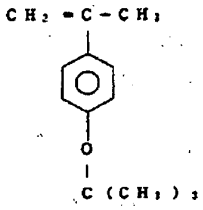
光開始剤の有効量は、前述した成分（A）、（B）および（C）のホトレジスト組成物の全重量に基づいて0．5－20重量%の光開始剤である。

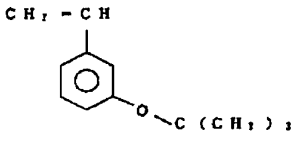
式（1）に含まれるt－ブチルビニルアリールエーテルの具体例には次のものがある。

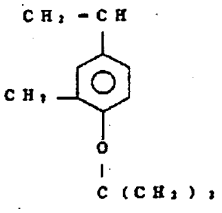


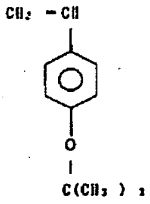




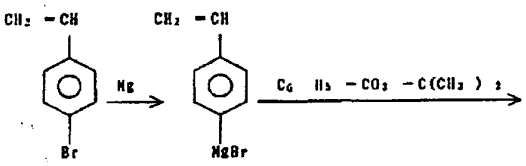








式（1）のt－ブチルアリールビニルエーテルを製造する好適な方法は、例えば次の通りである。



式（1）のt－ブチルビニルアリールエーテルを本質的に式（3）の化学結合単位よりなる重合体に重合させるには、有効量の重合触媒、例えば過酸化ベンゾイル、2，2′－アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ラウロイル、過酸化ジクミル、t－ブチルペルオキシピバレート、過酸化プロピオニルなどを用いて重合を行うことができる。重合触媒の有効量は、触媒と式（1）の範囲内のt－ブチルビニルアリールエーテルとの重量に基づいて0．1－5重量%の触媒である。式（1）のt－ブチルビニルアリールエーテルの重合は、窒素や貴ガスのような不活性雰囲気中で、不活性有機溶剤の存在下、25℃－180℃の範囲の温度で行うことができる。不活性有機溶剤としては、例えばベンゼン、トルエン、水、エタノール、シクロヘキサン、キシレン、クロロベンゼン、ジメチルホルムアミド、イソプロピルアルコールなどが適当である。

本質的に式（3）の化学結合単位よりなる本発明のホトレジスト組成物と組合せて用い得る不活性有機溶剤としては、例えば、1，2－ジメトキシエタン、セロソルブアセテート、シクロヘキサノン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、クロロベンゼン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、塩化メチレン、1，2－ジクロロエタン、ジオキサンなどが適当である。

特定の実施態様では、増感剤を本質的に式（3）の化学結合単位よりなるホトレジストと組合せて用いて、ホトレジストのスペクトル応答を長波長側へずらすことができる。これらの増感剤は、本質的に式（3）の化学結合単位よりなるポリスチレン、光開始剤および有機溶剤よりなるホトレジスト組成物の重量に基づいて、0．025－5重量%の量用いることができる。これらの増感剤の例には、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、アントラセン、ペリレン、ルベレン、ベンゾフェノン、アントラキノン、クリセン、アクリジンイエロー、9，10－ジフェニルアントラセン、9－エトキシアントラセン、ミヒラーケトン、ピレン、アントロン、チオキサントンがある。

本発明のホトレジスト組成物では、波長２２７－６００nm（ナノメータ）の紫外線を用いた場合に、良好な結果が得られることを確かめた。しかし、場合によっては、電子ビームやＸ線も使用できる。ネガ型ホトレジストが望ましい場合には、ホトレジストを適当な支持体に標準のスピンキャスト法で塗布し、照射して酸触媒を遊離させた後、希塩基水溶液の代りに有機溶剤の混合液、例えばｎ－ヘキサンと塩化メチレンを用いることができる。

当業者が本発明をうまく実施できるように、以下に実施例を限定としてではなく例示として説明する。部はすべて重量基準である。

実施例１

窒素雰囲気下で激しくかきまぜながら、６２．９ｇ（０．３４モル）の４－クロロスチレンおよび２５０mlの乾燥蒸留テトラヒドロフランを８．９ｇ（０．３７モル）のマグネシウム金属切り屑に、十分なテトラヒドロフランで切り屑をおおうようにして、滴加した。発熱反応を外部冷却により制御して温度を６０℃以下に保った。発熱がやんだ後、反応混合物を６０℃に０．５時間、マグネシウムの大部分が消費されるまで加熱した。塩－氷浴を用いて反応混合物を０℃に冷却し、４４ｇ（０．２３モル）のｔ－ブチルパーベンゾエートを８０mlのテトラヒドロフランに溶解した溶液を温度を０℃－５℃の間に維持するような速度で加えた。添加完了後、かきまぜながら２時間にわたって温度を２５℃まで上昇させた。次に反応混合物を１０００mlの３％塩酸に注入した。生成した油を２００mlのエチルエーテルで数回、水溶液から抽出した。エーテル層を１０％水酸化ナトリウム水溶液で２回洗い、次いで水で、洗液が中性になるまで洗った。次にエーテル層を硫酸ナトリウム上で乾燥し、回転エバポレータを用いてエーテルを除去した。残った黄白色の油に少量のアイオノールを禁止剤として加え、生成物を分別蒸留した。沸点が４５－４６℃／０．０３mmである４－ｔ－ブトキシスチレンを収率２０％で得た。プロトンＮＭＲスペクトルを記録した。これは生成物の構造と一致していた。

元素分析

計算値（$C_{12}H_{16}O$）　C81.82%；H9.09%

実測値　　C81.64%；H8.89%

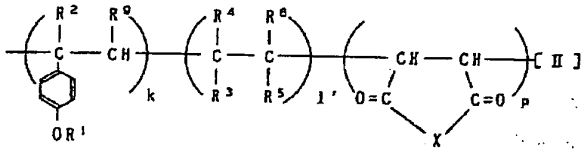
０．０３ｇの２，２′－アゾビスイソブチロニトリルを５ｇの上記４－ｔ－ブトキシスチレンに溶解した溶液を、窒素でパージした後、容器に密封した。混合液を密封条件下で７０℃に１８時間加熱した。固形物が得られ、これを塩化メチレンに溶解し、メタノール中で沈澱させた。生成物を小片に細断し、メタノールで洗い、減圧下８０℃で１２時間乾燥した。４．７８ｇの生成物が得られ、これは収率９５．２％であった。製造法および塩化メチレン中でのＧＰＣ分析に基づいて、この生成物はM_n＝１８１，５００ｇ／モルおよびM_w＝４３７，０００ｇ／モルのポリ－４－ｔ－ブトキシスチレンであった。この重合体のガラス転移温度は１０３℃であった。

実施例２

実施例１の手順を繰返したが、本例では１６．９ｇ（０．７０モル）のマグネシウム金属および１００ｇ（０．６６モル）の４－クロロ－α－メチルスチレンを２００mlのテトラヒドロフランに溶解して用いた。少量のヨウ化メチルを加えてグリニヤール反応を開始した。反応混合物を１２時間還流した後、０℃で８５ｇのｔ－ブチルパーベンゾエートを３００mlのエチルエーテルに溶解した溶液を滴加した。４，４′－ジイソプロペニルビフェニルと同定される結晶生成物を油から分離し、混合物を沪過し、メタノールで洗ってこの油を回収した。メタノールをストリッピングした後、分別蒸留により４－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレンを、沸点６５－６８℃／０．０３mmの無色の液体として収率６９．３％で単離した。

４－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレンのカチオン重合を、窒素雰囲気中の密封条件下で、３．５ｇの４－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、１mlの１，２－ジクロロエタンおよび０．０４ｇの４－メトキシジフェニルヨードニウム　ヘキサフルオロホスフェートで行った。混合物を－２８

に耐熱性を付与する成分とから構成される耐熱性樹脂が下記一般式［II］



［式中、Xは酸素原子又は$N-(CH_2)_q-R^{11}$（但し、qは0又は自然数を表わし、R^{11}は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は置換基を有していても良いフェニル基を表わす。）を表わし、l'及びpは夫々独立して0又は自然数を表わし、R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^9及びkは前記と同じ。］で示される樹脂である請求項(1)に記載のレジスト材料。

3．発明の詳細な説明

［産業上の利用分野］

本発明は半導体素子等の製造に於て用いられるレジスト材料に関する。詳しくは露光エネルギー源として400nm以下の光源、例えば365nmのi線光、300nm以下の遠紫外光、例えば248.4nmのKrFエキシマレーザー光等を用いてポジ型のパターンを形成する際のレジスト材料に関する。

［従来の技術］

近年、半導体デバイスの高密度集積化に伴い、微細加工、中でもフォトリソグラフィに用いられる露光装置の光源は益々、短波長化し、今ではKrFエキシマレーザ（248.4nm）光が検討されるまでになってきている。しかしながらこの波長に適したレジスト材料は未だ適当なものが見出されていない。

例えば、KrFエキシマレーザ光に対してかなり感光性が高く、光透過率も良いと言われているMP2400（シプレイ社製）を用いた場合、ベースポリマーのノボラック樹脂自身の露光光に対する大きな表面吸収や感光剤のナフトキノンジアジド系化合物の光反応性が良くない為、現像後のパターン形状は非常に悪く使用出来ない。また、KrFエキシマレーザ光や遠紫外光を光源とするレジスト材料として248.4nm付近の光に対する透過性が高い樹脂と分子内に $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{N_2}{\overset{|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ 基を有する感光性化合物より成るレジスト材料が開発されている。（例えば、特開昭64-80944号公報；特開平1-154048号公報；特開平1-155339号公報等）。

さらに分子内に $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{N_2}{\overset{|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ 基と$-SO_2Cl$基を有する感光性化合物と248.4nm付近で高い光透過性を有する樹脂より成るパターン形成材料も開発されている。（例えば、特開平1-188852号公報；Y.Taniら、SPIE's 1989 Sympo.,1086-03等）。第４図を用いて、このレジスト材料によるパターン形成方法を示す。半導体基板１上にレジスト材料５を回転塗布し、1.0μmのレジスト材料膜を得る（第４図(a)）。なお、基板１上には酸化膜、導電膜、絶縁膜が形成されている場合が多い。次に248.4nmのKrFエキシマレーザ光３でマスク４を介し選択的に露光する（第４図(b)）。そして最後に通常のアルカリ現像液（0.24％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）を用いて現像を行うことによりレジスト材料５の露光部を溶解除去しパターン５aを得る（第４図(c)）。このレジスト材料膜（1μm）の露光前後の紫外線分光曲線を第５図に示す。使用樹脂が1μm厚で70％であるのに対し、このレジスト材料の露光後の透過率は40％と低く、十分な光褪色性が得られていないことがわかる。また、パターン形成実験の結果、パターンのアスペクト比は約70度と十分なパターン形状は得られていない。更にこのレジスト材料膜（1μm）のγ特性を第６図に示すが、このレジスト材料の感度は約140～150mJ/cm²であった。$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{N_2}{\overset{|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ 基を有する感光性化合物を含むレジスト材料を使用する場合、一般的にその感度は100～300mJ/cm²程度であり、高出力の割にエネルギー効率が良くないKrFエキシマレーザ光（248.4nm）を用いての実用化は困難な状況にある。また、近年、露光エネルギー量を低減させる手段として露光により発生した酸を媒体とする化学増幅型のレジスト材料が提案され［H.Itoら、Polym.Eng.Sci.,23巻,1012頁(1983年)］、これに関して種々の報告がなされている。（例えば、W.R.Brunsvoldら,SPIE's 1989 Sympo.,1086-40；T.Neenanら,SPIE's 1989 Sympo.,1086-01）。しかしながら、これ等化学増